

证 明

REC'D 07 OCT 2003

WIPO

PCT

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2002 09 05

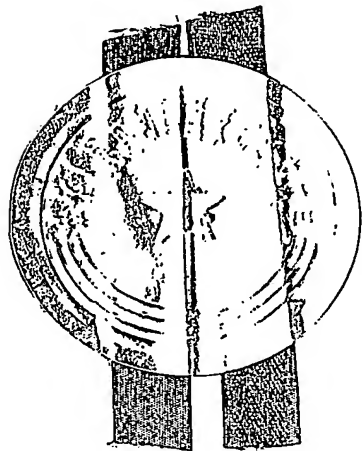
申 请 号： 02 1 41788.1

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 气-液-固三相反应及溶剂萃取制备草甘膦酸铵

申 请 人： 浙江新安化工集团股份有限公司

发明人或设计人： 周曙光； 鲍敏； 郑红朝； 张柏青； 李江



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

中华人民共和国
国家知识产权局局长

王景川

2003 年 9 月 15 日

Best Available Copy

权 利 要 求 书

1. 一种气—液—固三相反应制备可用于制备可溶性固体制剂的草甘膦酸铵的方法，该方法包括在常规反应器中加入草甘膦酸和水，再通入氨气反应，反应完全后成草甘膦酸铵水溶液，经结晶、抽滤得固体草甘膦酸铵，其特征是通过往反应液中加入在水中有较大溶解度的有机溶剂的方法减少草甘膦酸铵在该体系中的溶解度，从而结晶析出。
2. 根据权利要求1的方法，包括将分离出固体后的含有机溶剂的母液通过精馏或蒸馏的方法分离，得到的有机溶剂返回用于结晶，含有草甘膦酸铵的水溶液返回用于反应工序。
3. 根据权利要求1的方法，所述的常规反应器为带搅拌的釜式反应器。
4. 根据权利要求1的方法，其特征是反应温度为 30-90℃，反应结束时体系 PH 值为 5-8。
5. 根据权利要求1的方法，包括将抽滤得到的固体草甘膦酸铵进一步干燥，使其中所含的水份和有机溶剂含量减少至 0.1-2%。
6. 根据权利要求1的方法，所述的反应物草甘膦酸为未经烘干的含水率为 5-20%的湿粉或重量含量在 90%以上的干粉，体系中加入的折百草甘膦酸与水的重量比为 0.2-2:1。
7. 根据权利要求1、2的方法，其中所述的有机溶剂的特征为能与水混溶或部分混溶，可以为缩醛或碳原子数为 1-4 的醇类或其混合物。
8. 根据权利要求1、2的方法，其中所述的有机溶剂为含有甲醇、乙醇、甲缩醛中两种或两种以上的混和物。
9. 根据权利要求7、8的方法，其中溶剂优选为甲醇、乙醇和甲缩醛。
10. 根据权利要求1的方法，所述的通氨反应的特征为氨与加入的折百草甘膦

的摩尔比为 1.01:1 至 1.5:1。

11. 根据权利要求 1 的方法, 所述的有机溶剂的加入量与体系中所含水的重量比例为 1:1 至 10:1。
12. 根据权利要求 11 的方法, 所述的有机溶剂的加入量与体系中所含水的重量比例为 2:1 至 5:1。
13. 权利要求 2 的方法, 包括将所述的经蒸馏分离后的残液用于配制草甘膦铵盐水剂。

说明书

6

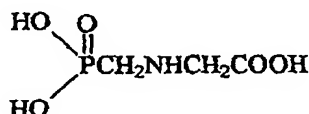
气—液—固三相反应及溶剂萃取制备草甘膦酸铵

技术领域

本发明涉及可用于制备水溶性固体草甘膦酸铵盐制剂的草甘膦酸铵的工业化制备方法。

背景技术

草甘膦酸化学名称为N-膦酰基甲基甘氨酸，分子式为：



是一种高效的广谱灭生性除草剂，因其具有良好的内吸传导性能，对多种深根恶性杂草的防治非常有效，近年来销售量逐步增长，随着耐草甘膦酸转基因作物的逐渐推广，它的应用范围进一步扩大。现已成为世界上销量最大和增长速度最快的除草剂。

由于草甘膦酸在水中的溶解度非常低（1.2 克/100 克，25℃），在实际应用中，通常的做法是将草甘膦酸配制成水溶性的盐类，目前市售的有草甘膦酸异丙胺盐水剂、草甘膦酸三甲基硫盐水剂或草甘膦酸铵（钠）盐水剂或可溶性粉剂（粒剂）。考虑草甘膦酸盐水剂包含了大量溶剂水以及由于其包装所引起的在重量与体积上的增长，水溶性固体制剂具有更低的成本。作为最终用户而言，希望得到价格低且性能好的产品，很明显草甘膦酸铵盐可溶性固体制剂与草甘膦酸水剂相比，更具竞争力，公开于 1998 年 9 月 9 日并于 2001 年 7 月 18 日授权美国孟山都公司的发明专利（申请号：96196134.1）认为大量的努力已朝向制造与使用干燥草甘膦制剂组合物及相关方法，其中所述的相关专利及文献也作

为本发明的参考文献。

该专利公开了在液—固反应系统中用氢氧化氨水溶液（氨水）与草甘膦酸反应制备草甘膦酸铵的方法。由于氨水浓度仅为 29%，含有大量水，在反应过程中中需连续干燥，以维持适当的水份含量，并需严格控制氨水加入速率，以保证系统内引入水份速率不比除水份速率快，由此需定时取样分析测定水份含量，且产物还需干燥、粉碎处理，且该发明为了减少热空气对草甘膦酸的氧化生成需控制含量的亚硝基胺，反应过程中还需添加抗（缓）氧化剂亚硫酸钠，在某种程度上工艺及控制较为复杂。且大量的水份需采用烘热风干燥的形式去除，能耗高。

1998 年 09 月 09 日公开并于 2001 年 07 月 04 日授权的申请号为 96196133.3 的发明专利申请则公开了以草甘膦酸与无水氨气反应制备草甘膦酸铵的方法，该法需采用“自动清洗型”反应釜，要求反应器内所设“推进器”保持精密尺寸，能连续刮除器壁上沉积的产物，否则在器壁上形成固体衬里，会影响反应热移走。且要严格控制氨气加入速度，保证氨气与草甘膦酸以完全均匀分散的方式引入到反应器中，氨气入口不当易形成入口的污塞及生成聚块状固体。该方法的缺点是反应热在气——固反应系统较难移走且反应速度较慢。

2000 年 07 月 19 日公开并于 2001 年 10 月 10 日授权的申请号为 99119971.5 的发明专利公开了一种可工业化的以草甘膦酸与液氨反应制备草甘膦酸铵的方法。由于该方法是通过液氨与草甘膦酸直接进行液固相反应，反应需在 1.0~2.8Mpa 的压力下进行，同时反应需及时移走反应热，以免造成压力过大而产生危险。该方法的缺点是反应需在较高压力下进行，且需装备庞大的氨气回收设备。

上述发明均提供了可以用于制备可溶性固体制剂的干燥的草甘膦酸铵盐的

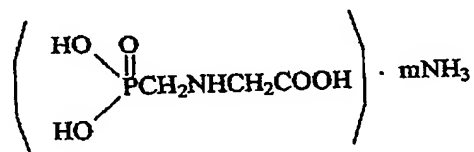
的方法，但存在反应速度慢或者成本高或者是工艺复杂等缺陷，或者说现有技术尚未达到令人满意的效果，因此需要本发明来解决现有技术尚未解决的问题，以及达到上述发明或公知技术所未能实现的需求。

发明内容

固体草甘膦酸与氨的成盐反应在极性溶剂特别是水或液氨中的反应速度是最快的，但存在上述问题。本发明提供一种气—液—固三相反应制备固体草甘膦酸铵的方法，该方法包括在常规反应器中加入草甘膦酸和水，再通入氨气反应，反应完全后成草甘膦酸铵水溶液，再往其中加入在水中有较大溶解度的有机溶剂以减少草甘膦酸铵在该体系中的溶解度，从而结晶析出，抽滤得固体草甘膦酸铵。母液经精馏或蒸馏回收的有机溶剂可循环利用，剩余的残液可返回反应工序或用于配制草甘膦酸铵水剂。

本发明通过草甘膦酸与氨气（氨水）在水相中反应并在反应结束后加入有机溶剂从而减少草甘膦酸铵盐在体系中的溶解度的简洁方法得到草甘膦酸铵盐结晶状粉末。提供了一种得到迫切需要的用于制造可溶性固体草甘膦酸铵盐除草剂组合物的草甘膦酸铵盐的方法，且非常容易实现工业化生产。

草甘膦酸铵盐的存在形式为：



其中 m 为 1-3 的正整数，铵阳离子可以接在与羰基或磷酰基相连的羟基上，这些物质在水中的溶解度很大，常温下其水溶液浓度可以达到 20% 以上。但其在有机溶剂中的溶解度非常小，所用的有机溶剂要求能与水以任意比例混溶或在水中有较大的溶解度，在反应结束后，往反应液中加入这种有机溶剂，使其能与

体系中的水形成均相溶液，从而使生成的草甘膦酸铵盐在其中的溶解度大幅度减小，并结晶析出，这类溶剂可以为醇及缩醛等，或者是其两种或两种以上的混合物，其中醇包括碳原子数为 1-4 的一元醇及多元醇，从经济性考虑，甲醇、乙醇及甲缩醛是较为理想的选择。不推荐使用在水中溶解度很小的有机溶剂，如脂肪烃、芳香烃及醚类等，这类溶剂在水中不能形成稳定的均相，分层后，草甘膦酸铵盐溶解在水层，得不到有效的分离。

以下以甲醇为例来具体描述本发明，乙醇、甲缩醛及符合该工艺要求的其它溶剂的实施方法与甲醇相同或类似，若采用非本发明例举的溶剂或对该工艺在操作参数上进行调整等改进也包括在本发明之内。

本发明的技术方案为在带搅拌的反应釜中加入适量水，再加入占水重量 0.2-2 倍的草甘膦酸原粉，可以为经烘干的 95% 固体草甘膦或含量在 90% 以上的固体草甘膦也可以为未经烘干的含水率为 5-20% 的草甘膦酸，加入方式可以为一次性加入或分批加入，搅拌 5-30 分钟，通入气态氨，控制反应温度为 30-90℃，反应 0.5-3 小时，待溶液澄清透明后停止通氨，将反应液冷却至 60℃ 以下，加入水量 1-10 倍的甲醇（简称为醇析结晶），继续冷却至 30℃ 以下，抽滤得固体草甘膦酸铵盐。附图一为其工艺流程简图。

通入气态氨的物质的量为加入草甘膦酸摩尔量的 1.01-1.5 倍，氨量不足，反应不完全导致产品中仍含有较多量的草甘膦酸，而草甘膦酸在水中的溶解度很小，引起所配制成的可溶性固体草甘膦酸铵盐部分不溶。而通氨过量，则反应体系中存在较多的游离氨，在后续工序中溢出的氨污染环境。一种较为简单的判断反应终点的方法是测试反应体系的 PH 值，本发明认为应控制体系 PH 值为 5-8。

在不同浓度的甲醇水溶液中，草甘膦酸铵的溶解度不同，甲醇的浓度越高，

溶解度越低, 30℃时草甘膦酸铵在不同浓度的甲醇水溶液中的饱和浓度如表一。

(表一) 草甘膦酸铵在甲醇水溶液中的饱和浓度

甲醇含量 (W/W) %	5%	20%	40%	60%	80%	100%
饱和浓度 (W/W) %	18.2	8.9	4.3	1.5	0.9%	0.6%

虽然草甘膦酸铵在高浓度的甲醇水溶液中的溶解度较小, 但加入甲醇的重量过大 (如使甲醇: 水大于 10: 1), 使母液量过大, 反而使溶解在母液中的草甘膦酸铵量增加, 且降低了设备利用率。

过程中使用的甲醇可以回收加以重复利用。过滤后的母液中含有甲醇、水、草甘膦酸铵、游离氨、草甘膦酸及来自草甘膦酸原料的杂质, 经精馏, 回收甲醇用于醇析结晶, 回收甲醇后的塔釜残液中含有 2-8%的草甘膦酸铵盐, 可以返回合成工序制备草甘膦酸铵, 或提高其中的草甘膦酸铵含量, 添加表面活性剂配制成草甘膦铵盐水剂。

本发明由于大副度减少了烘干热负荷, 从而大副度减少了需控制含量的亚硝基胺的生成, 在整个反应过程中不必添加抗氧化剂亚硫酸钠。

本发明对于醇析结晶用甲醇的要求非常低, 可以是重量含量大于 98%的工业级甲醇, 也可以是重量含量仅为 90%的回收甲醇, 因此本发明中的甲醇回收工序可以是简单的蒸馏装置, 而不必消耗大量蒸汽以得到高含量的甲醇。本发明只对体系中的醇水比例有一定限制, 要求为 1-10:1, 优选为 2-5: 1。

本发明所得的草甘膦铵盐由于含水量低, 可以直接用于配制固体草甘膦酸铵盐制剂, 也可以采用气流、烘箱等多种形式进行烘干而不存在结块现象。通过烘干可使其中所含的水份和有机溶剂含量减少至 0.1-2%。

本发明所提供的制备固体草甘膦酸铵盐的方法简单, 成本低, 且产品干燥

后呈结晶性粉末，易于配制可溶性固体制剂。

具体实施方式

实施例 1：在带有搅拌器、温度计的 2L 反应釜中一次性加入 100g 水和 120g 草甘膦酸原粉（纯度 95%），搅拌状态下通入摩尔数为折百草甘膦酸 1.1 倍的氨气进行反应，反应温度控制在 30~90℃，反应 1.5 小时后，PH 值为 6，停止通氨，在搅拌状态下冷却草甘膦酸铵水溶液到 25~30℃，加入 100g 甲醇进行结晶，抽滤取出结晶物，经干燥得产品草甘膦酸铵。

实施例 2：试验过程和设备同例 1，反应后加入 225g 甲醇进行结晶。

实施例 3：试验过程和设备同例 1，反应后加入 450g 甲醇进行结晶。

实施例 4：试验过程和设备同例 1，反应后加入 675g 甲醇进行结晶。

实施例 5：试验过程和设备同例 1，反应后加入 900g 甲醇进行结晶。

实施例 6：试验过程和设备同例 1，反应后加入 1000g 甲醇进行结晶。

实施例 7：试验过程和设备同例 3，结晶所用的溶剂改为乙醇。

实施例 8：试验过程和设备同例 3，结晶所用的溶剂改为甲缩醛。

实施例 9：试验过程和设备同例 3，结晶所用的溶剂的重量组成为甲醇（65%）、甲缩醛（25%）、水（10%）。

实施例 10：将实施例 1-6 中抽滤后的母液进行蒸馏，得含量为 95% 的甲醇（I）和含草甘膦酸铵为 5.1% 的水溶液（II），取 100g 草甘膦酸湿粉（含水率为 8%）及 100g II，按实施例 1 所述的方法进行，所加入的溶剂为 400g I。

下表给出以上实施例产品纯度（重量百分数）与收率，收率以重量含量为 95% 的草甘膦计。

C 27

实施例	草甘膦酸铵 (%)	收率 (%)
1	96.9	92.8
2	96.4	95.5
3	95.9	97.8
4	95.7	98.0
5	95.8	98.0
6	96.0	97.3
7	95.8	98.5
8	95.2	98.7
9	95.7	98.1
10	95.1	98.8

说明书附图

